

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-281800

(P2000-281800A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000.10.10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	予-21-1* (参考)
C 0 8 J 3/12	1 0 1	C 0 8 J 3/12	4 F 0 7 0
	C E T		4 J 0 0 2
C 0 8 F 8/22		C 0 8 F 8/22	4 J 1 0 0
12/08		12/08	
// C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-88622

(22) 出願日 平成11年3月30日 (1999.3.30)

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 柳田 高恒

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(72) 発明者 竹谷 登

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝

人化成株式会社内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 臭素化ポリスチレン粉粒体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 簡素な工程で且つ省資源、省エネルギーで臭素化ポリスチレンのハロゲン系有機溶媒溶液から残存有機溶媒量の低い臭素化ポリスチレン粉粒体を得る方法を提供する。

【解決手段】 数平均分子量が10,000~500,000のポリスチレンを臭素化して得られた臭素化ポリスチレンのハロゲン系有機溶媒溶液を加熱域で加熱した後、該加熱域より圧力の低い減圧域に噴出させて該有機溶媒をフラッシュ蒸発させることを特徴とする臭素化ポリスチレン粉粒体の製造方法。

(2)

特開2000-281800

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が10,000～500,000のポリスチレンを臭素化して得られた臭素化ポリスチレンのハロゲン系有機溶媒溶液を加熱域で加熱した後、該加熱域より圧力の低い減圧域に噴出させて該有機溶媒をフラッシュ蒸発させることを特徴とする臭素化ポリスチレン粉粒体の製造方法。

【請求項2】 ハロゲン系有機溶媒は、その常圧沸点が20℃～90℃の範囲である請求項1記載の臭素化ポリスチレン粉粒体の製造方法。

【請求項3】 臭素化ポリスチレンのハロゲン系有機溶媒溶液の濃度が5～40重量%である請求項1記載の臭素化ポリスチレン粉粒体の製造方法。

【請求項4】 加熱域が、臭素化ポリスチレンのハロゲン系有機溶媒溶液の通じる細長い管を外部から熱媒体で加熱する方式である請求項1記載の臭素化ポリスチレン粉粒体の製造方法。

【請求項5】 加熱域と減圧域の圧力差が3 kg/cm<sup>2</sup>以上である請求項1記載の臭素化ポリスチレン粉粒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、臭素化ポリスチレンの溶液を加熱後、溶媒をフラッシュ蒸発させることにより臭素化ポリスチレンの粉粒体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 臭素化ポリスチレンは、基本的に2種類の製造方法が開示されている。その一つは、スチレンモノマーを臭素化し、これを重合する方法、他の一つは、ポリスチレンを臭素化する方法である。例えば、前者の例として、ドイツ特許1544694号明細書では、スチレン単量体を臭素化し、引き続いて得られたモノマーを重合する方法が開示されている。但し、この方法は、原料である臭素化スチレン単量体を製造する工程が必要であり、価格が高くなり、また、重合反応そのものが工程上厳密な管理が必要であり、さらに、臭素含有量を増加させることが困難で、得られる臭素化ポリスチレンの難燃剤としての難燃性能が未達となる等の欠点があり、好ましい方法とは言い難い。

【0003】 一方、後者のポリスチレンの臭素化により臭素化ポリスチレンを製造する方法は、ポリスチレンをハロゲン系有機溶媒に溶解した後、触媒存在下に臭素化するものであり、こちらの方法が臭素含有量の高い臭素化ポリスチレンを生産性良く得ることができ好ましく採用される。かかる方法で得られる臭素化ポリスチレン溶液から臭素化ポリスチレンを固体として得る方法としては、例えば、特開昭54-100492号公報では、臭

2

9号明細書では、臭素化ポリスチレン溶液を沸騰水に加える方法で、低沸点溶媒を回収するとともに、臭素化ポリスチレンを固体として得ている。しかしながら、前者の方法は、メタノールの回収工程が必要となり、また、防湿処理を施した乾燥機を使用する必要があり工程が煩雑となる欠点がある。一方、後者の方法は、大量の加熱された水を用いるためエネルギーを多量に必要とし、また、臭素化ポリスチレンの粉粒体中に多量に水が含水されており、この水を除去するために乾燥に要するエネルギーもばく大になる。また、粒体中に残留する水分も多い。さらに、使用した加熱水は少量ながら、有機溶媒を含むため、これを廃棄するためにはこの加熱水を処理する工程が必要となる欠点がある。

【0004】 また、目的とする化合物をその有機溶媒溶液から固体として回収する方法としては様々な方法が用いられており、簡素な工程で且つ省資源、省エネルギーで行うことができる方法として有機溶媒をフラッシュ蒸発させて取り除く方法が開示されている。例えば、臭素化ポリカーボネートをフラッシュ蒸発法で粉粒化する方法が特開平8-109252号公報に記載されている。この公報によれば、分子量が高い臭素化ポリカーボネートでは結状の粘着性ゲルが発生し、連続生産が困難であるが、特定の低分子量の臭素化ポリカーボネートは、効率良く残留有機溶媒の少ない粉粒体を得られることが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、簡素な工程で且つ省資源、省エネルギーで臭素化ポリスチレンのハロゲン系有機溶媒溶液から残存有機溶媒量の低い臭素化ポリスチレン粉粒体を得る方法を提供することを目的とする。本発明者は、フラッシュ蒸発法を数平均分子量が10,000未満のポリスチレンを原料とする臭素化ポリスチレンに応用したところ、粘着物が多発し連続生産が困難な上に残存有機溶媒量の多い粉粒体しか得られなかった。ところが、驚くべきことに高分子量の臭素化ポリスチレンを用い、また、特定のフラッシュ蒸発条件にしたところ、残存有機溶媒量が少ない上に連続生産が可能となった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明によれば、数平均分子量が10,000～500,000のポリスチレンを臭素化して得られた臭素化ポリスチレンのハロゲン系有機溶媒溶液を加熱域で加熱した後、該加熱域より圧力の低い減圧域に噴出させて該有機溶媒をフラッシュ蒸発させることを特徴とする臭素化ポリスチレン粉粒体の製造方法が提供される。

【0007】 本発明において、臭素化ポリスチレンの原料として使用されるポリスチレンは、数平均分子量が1

(3)

特開2000-281800

3

0, 000である。数平均分子量が10, 000より小さいポリスチレンを原料として得られる臭素化ポリスチレンは粘着性が高く、回収が難しくなり、また、フラッシュ蒸発させた溶媒蒸気を分離するときにフィルターを用いるがそのフィルターの目詰まりが起き易く、生産効率が低下し好ましくない。また、数平均分子量が500, 000以上のポリスチレンを原料として得られる臭素化ポリスチレンはハロゲン系有機溶媒に対する溶解度が極端に低くなり生産性に劣ることとなり好ましくない。また、かかるポリスチレンの分子量分布は、3.0を超えると低分子量成分または高分子量成分が多く含まれるため、臭素化ポリスチレンの回収が困難になったり、生産性が悪化することがあり、1.0~3.0の範囲が好ましい。かかるポリスチレンは、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等各種の方法で合成することができる。ここで、数平均分子量および分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）は、サイズ排除クロマトグラフィーにより測定して求めたものである。本発明のフラッシュ蒸発を用いて回収する方法は、固体として回収される化合物の構造、分子量に大きく影響されるものと考えられる。

【0008】本発明の臭素化ポリスチレン溶液の溶媒として用いられるハロゲン系有機溶媒は、その常圧沸点が20~90℃の範囲で、ハロゲン系炭化水素溶媒が好ましく、具体的には、ジクロロメタン、クロロホルム、ブromoクロロメタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、ブromoエタンが挙げられ、これらの溶媒は単独もしくは2種以上混合して使用できる。これらのハロゲン系有機溶媒は、フラッシュ蒸発時の加熱源として工業的に通常用いられる水蒸気を使用することができるために好ましい。これらの溶媒の沸点が高すぎるとフラッシュ蒸発時に必要な熱量が多くなり、また、これらのハロゲン系有機溶媒が、回収された臭素化ポリスチレン中に残留する割合が多くなることがあり、上記沸点範囲の溶媒が好ましく使用される。

【0009】臭素化ポリスチレン溶液の濃度は5~40重量%の範囲が好ましく、8~37重量%の範囲がより好ましく、10~35重量%の範囲がさらに好ましい。かかる濃度範囲内であると、得られる臭素化ポリスチレン粉粒体内部に残留する溶媒量が少なく、これを樹脂に配合して溶融押出成形する際に揮発分が少なく作業環境が良好となる利点があり、また、臭素化ポリスチレン粉粒体の生産効率の低下もなく好ましい。

【0010】本発明における臭素化ポリスチレンのハロゲン系有機溶媒溶液は、前記ポリスチレンのハロゲン系有機溶媒溶液と臭素または臭素化塩素とを反応させて得られた臭素化ポリスチレンのハロゲン系有機溶媒溶液を

4

スチレンのハロゲン系有機溶媒溶液は、水またはアルカリ水により洗浄され、触媒および臭化水素等が取り除かれたものが好ましく使用される。洗浄が行われない場合、回収される臭素化ポリスチレンに触媒残渣、臭化水素が残留することになり耐熱性、色調が低下することがある。また、かかる臭素化ポリスチレン溶液は、水洗後水を完全に除去する必要はなく、溶液中にいくらか含水していても構わない。

【0012】本発明の製造方法において、上記臭素化ポリスチレン溶液から臭素化ポリスチレン粉粒体を製造するに当たり、臭素化ポリスチレン溶液を加熱域で加熱した後、この加熱域より圧力の低い減圧域に噴出させて揮発成分をフラッシュ蒸発させる。臭素化ポリスチレン溶液を加熱域で加熱するには、任意の加熱装置が用いられるが、外部から熱媒体で加熱する細長い加熱域が好ましく、例えば細長い管を使用し、その一端は臭素化ポリスチレン溶液を定量的に供給する供給口、他端は加熱域より低い圧力に保持した減圧域に開口する出口であり、この細長い管は外部から適当な熱媒体例えば蒸気、温水、熱媒油等、好ましくは蒸気により加熱される。

【0013】供給口から定量的に且つ連続的に供給された臭素化ポリスチレン溶液は管内で間接加熱により揮発成分は沸点に達して蒸発し、気泡が発生する。少しでもハロゲン系有機溶媒の蒸発が始まると蒸気の容積は溶媒の容積に比較して非常に大きいので流速は急激に増大し、伝熱効率は著しく大になる。この管内の後半では、溶媒は殆ど蒸発して過熱された状態になり、臭素化ポリスチレンは溶媒を数%程度しか含まない固形状態になる。かかる状態で減圧域に噴出した溶媒はフラッシュすると同時に、固形状態の臭素化ポリスチレン中の溶媒は更に蒸発し、結果として得られる臭素化ポリスチレン粉粒体中の残留溶媒量は低い値になる。また臭素化ポリスチレン溶液から分離された溶媒蒸気はコンデンサー等により間接冷却で凝縮させ容易に回収される。なお、加熱域より噴出させるときの臭素化ポリスチレン溶液の温度は、加熱域内における有機溶媒の沸点以上の温度であることが好ましく、加熱域と減圧域の圧力差は、臭素化ポリスチレン溶液中の溶媒がフラッシュする程度以上あればよいが、好ましくは3 kg/cm<sup>2</sup>以上、より好ましくは3~30 kg/cm<sup>2</sup>、さらに好ましくは5~30 kg/cm<sup>2</sup>にすることが望ましい。

【0014】かくして得られる臭素化ポリスチレン粉粒体はロール式圧縮造粒機等により造粒することによってグラニュール状にまたは粉碎することで粉末状にすることもできる。

【0015】本発明において、特定の数平均分子量を有するポリスチレンを臭素化して得られた臭素化ポリスチレンのハロゲン系有機溶媒溶液を加熱した後、該有機溶

(4)

特開2000-281800

5

に優れるものである。

【0016】上記臭素化ポリスチレンの臭素含有率は65～68重量%の範囲が好ましく、また、色相は、試料0.10gを50mlの塩化メチレンに溶解し、この溶液をハーゼン色数標準液と比較して測定される値（APHA）で評価でき、このAPHAの値は20以下が好ましく、15以下がより好ましい。

【0017】上記臭素化ポリスチレンは、320℃で10分間加熱した際に発生する無機臭素量が300ppm以下であることが好ましく、1ppm～300ppmがより好ましく、1～290ppmがさらに好ましい。無機臭素量が300ppm以下であると、臭素化ポリスチレンの色相が良好で、熱安定性に優れ好ましい。ここで、無機臭素量は、臭素化ポリスチレンを窒素気流下320℃で10分間加熱し、その際発生したガス中の無機ハロゲン分を過酸化水素水溶液でトラップし、イオンクロマトグラフィーにより測定して求めた値であり、その無機臭素ガスのほとんどが、臭素化ポリスチレン分子の臭素原子と水素原子が脱離して発生する臭化水素であると考えられる。

【0018】また、上記臭素化ポリスチレンは、300℃で15分間保持した前後の重量変化を測定し、その重量減少率の値が1.0重量%以下であることが好ましく、0.5重量%以下であることがより好ましい。重量減少率の値が1.0重量%以下であると、臭素化ポリスチレンは熱安定性に優れ好ましい。

【0019】上述のように、臭素化ポリスチレン粉粒体の製造を行うにあたり、従来の回収方法に比べて、簡素な工程で且つ省資源、省エネルギーで臭素化ポリスチレン粉粒体の回収を行うことが可能である。

【0020】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を詳述するが、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各種特性の測定は以下の方法で行った。

【0021】（1）分子量・分子量分布測定

昭和電工（株）製GPCカラムKF-805Lを備えたHPLC測定装置LC-10A（（株）島津製作所製）を用いてサイズ排除クロマトグラフィーによって数平均分子量 $M_n$ 、重量平均分子量 $M_w$ を測定し、分子量分布は $M_w/M_n$ の式より算出した。測定は溶離液としてTHFを用い、標準ポリスチレンを用い校正した。

【0022】（2）残留有機溶媒量

得られた臭素化ポリスチレンを内部標準としてエタノールが加えられたテトラヒドロフランに溶解し、ガスクロマトグラフィーによって残留有機溶媒量を測定した。

【0023】（3）臭素含有率

試料を密閉容器中で発煙硝酸と加熱し、分解させ、発生

6

【0024】（4）加熱時発生無機臭素量

試料1.0gを窒素気流下320℃で10分間加熱し、発生したガス中の無機ハロゲン分を過酸化水素水溶液でトラップし、イオンクロマトグラフィー（DIONEX社製/MODEL 2000SP）で定置した。

【0025】（5）色相（APHA）

得られた臭素化ポリスチレンを0.10g秤量後、50mlの塩化メチレンに溶解し、この溶液の色相をハーゼン色数標準液と比較して測定した。値が小さいほど色相が良いことを示す。

【0026】（6）TGA（熱重量）分析

ティー・エイ・インスツルメント社製熱重量分析装置DuPont 2000を用いて窒素気流下20℃/minの昇温速度で室温から300℃まで昇温した後、15分間保持し、その間の試料の重量変化を測定した。

【0027】【実施例1】攪拌装置、還流装置、温度計を備えた300Lのガラスライニングした反応容器にジクロロメタン89.7L、数平均分子量が15.00

0、且つ分子量分布が2.5のポリスチレン17kg、塩化アルミニウム0.45kgを加えた後、臭素68.

3kgを内部温度が5～15℃を保つように1時間かけて滴下した。滴下終了後30分反応を熱成させた後、こ

の反応溶液を水洗した。この水洗後の臭素化ポリスチレンのジクロロメタン溶液（29.8重量%濃度）を、直

径13mmで管長5mのジャケット加熱された加熱管（熱媒：水蒸気、ジャケット温度120℃）に臭素化ポ

リスチレン換算で9kg/時で供給し、真空度200Torrに保ったジャケット加熱された捕集室（熱媒：水

蒸気、ジャケット温度120℃）にフラッシュさせた。

このときの加熱管のゲージ圧は9kg/cm<sup>2</sup>であった。

臭素化ポリスチレン粉粒体とジクロロメタン蒸気は捕集室内に設けたバッグフィルター（細川ミクロン

（株）コーネックスフェルトCF-48セルメック加工）で分離し、ジクロロメタンはブライン温度-4℃の

コンデンサーで回収し、臭素化ポリスチレン粉粒体は真空度200Torrに保ったブレンダー（ジャケット温

度100℃）で1時間滞留させた後取り出した。この臭素化ポリスチレン粉粒体の製造工程は約5時間連続で運

転しても問題なかった。得られた臭素化ポリスチレン粉粒体の臭素含有率は67.3重量%、残存ジクロロメ

タン量は50ppmであった。APHAは15と色相が良く、加熱時の無機臭素発生量は270ppmで、300

℃、15分での重量減少率は0.2重量%であり熱安定性に優れた臭素化ポリスチレンが得られた。

【0028】【実施例2】攪拌装置、還流装置、温度計を備えた300Lのガラスライニングした反応容器に

1.2-ジクロロエタン94.7L、数平均分子量が25.000、且つ分子量分布が2.5のポリスチレン1

(5)

特開2000-281800

7

時間かけて滴下した。滴下終了後30分反応を熱成させた後、この反応溶液を水洗した。この水洗後の臭素化ポリスチレンの1, 2-ジクロロエタン溶液(29.8重量%濃度)を、直径13mmで管長5mのジャケット加熱された加熱管(熱媒:水蒸気、ジャケット温度120℃)に臭素化ポリスチレン換算で9kg/時で供給し、真空度200Torrに保ったジャケット加熱された捕集室(熱媒:水蒸気、ジャケット温度120℃)にフラッシュさせた。このときの加熱管のゲージ圧は9kg/cm<sup>2</sup>であった。臭素化ポリスチレン粉粒体と1, 2-ジクロロエタン蒸気は捕集室内に設けたバックフィルター(細川ミクロン(株)コーネックスフェルト CF-48 セルメック加工)で分離し、1, 2-ジクロロエタンはブライン温度-4℃のコンデンサーで回収し、臭素化ポリスチレン粉粒体は真空度200Torrに保ったブレンダー(ジャケット温度100℃)で1時間滞留させた後取り出した。この臭素化ポリスチレン粉粒体の製造工程は約5時間連続で運転しても問題なかった。得られた臭素化ポリスチレン粉粒体の臭素含有率は67.3重量%、残存1, 2-ジクロロエタン量は100ppmであった。APHAは15と色相が良く、加熱時の無機臭素発生量が280ppmで、300℃、15分での重量減少率が0.2重量%であり熱安定性に優れた臭素化ポリスチレンが得られた。

【0029】[比較例1] 攪拌装置、還流装置、温度計を備えた300Lのガラスライニングした反応容器にジクロロメタン89.7L、数平均分子量が5,000、且つ分子量分布が2.0のポリスチレン17kg、塩化アルミニウム0.45kgを加えた後、臭素68.3kgを内部温度が5~15℃を保つように1時間かけて滴下した。滴下終了後30分反応を熱成させた後、この反応溶液を水洗した。この水洗後の臭素化ポリスチレンのジクロロメタン溶液(29.8重量%濃度)を、直径13mmで管長5mのジャケット加熱された加熱管(熱媒:水蒸気、ジャケット温度120℃)に臭素化ポリスチレン換算で9kg/時で供給し、真空度200Torrに保ったジャケット加熱された捕集室(熱媒:水蒸気、ジャケット温度120℃)にフラッシュさせた。このときの加熱管のゲージ圧は9kg/cm<sup>2</sup>であった。臭素化ポリスチレン粉粒体とジクロロメタン蒸気は捕集室内に設けたバックフィルター(細川ミクロン(株)コーネックスフェルト CF-48 セルメック加工)で分離し、ジクロロメタンはブライン温度-4℃のコンデンサーで回収し、臭素化ポリスチレン粉粒体は真空度200Torrに保ったブレンダー(ジャケット温度100℃)で1時間滞留させた後取り出した。しかしながら、得られた臭素化ポリスチレン粉粒体は高い粘着性を示し、ブレンダーに付着するだけでなく、バックフィルター

8

一が目詰まりが起こり、運転を始めて2時間後には連続で運転を行うことができなかった。得られた臭素化ポリスチレン粉粒体の臭素含有率は67.2重量%、残存ジクロロメタン量は200ppmであった。また、APHAが25と色相はやや劣り、加熱時の無機臭素発生量が500ppmで、300℃、15分での重量減少率が2重量%と熱安定性に劣った臭素化ポリスチレンが得られた。

【0030】[比較例2] 攪拌装置、還流装置、温度計を備えた300Lのガラスライニングした反応容器に1, 2-ジクロロエタン94.7L、数平均分子量が8,000、且つ分子量分布が1.9のポリスチレン17kg、塩化アルミニウム0.45kgを加えた後、臭素68.3kgを内部温度が5~15℃を保つように1時間かけて滴下した。滴下終了後30分反応を熱成させた後、この反応溶液を水洗した。この水洗後の臭素化ポリスチレンの1, 2-ジクロロエタン溶液(29.8重量%濃度)を、直径13mmで管長5mのジャケット加熱された加熱管(熱媒:水蒸気、ジャケット温度120℃)に臭素化ポリスチレン換算で9kg/時で供給し、真空度200Torrに保ったジャケット加熱された捕集室(熱媒:水蒸気、ジャケット温度120℃)にフラッシュさせた。このときの加熱管のゲージ圧は9kg/cm<sup>2</sup>であった。臭素化ポリスチレン粉粒体と1, 2-ジクロロエタン蒸気は捕集室内に設けたバックフィルター(細川ミクロン(株)コーネックスフェルト CF-48 セルメック加工)で分離し、1, 2-ジクロロエタンはブライン温度-4℃のコンデンサーで回収し、臭素化ポリスチレン粉粒体は真空度200Torrに保ったブレンダー(ジャケット温度100℃)で1時間滞留させた後取り出した。しかしながら、得られた臭素化ポリスチレン粉粒体は高い粘着性を示し、ブレンダーに付着するだけでなく、バックフィルターの目詰まりが起こり、運転を始めて2時間後には連続で運転を行うことができなかった。得られた臭素化ポリスチレン粉粒体の臭素含有率は67.2重量%、残存1, 2-ジクロロエタン量は300ppmであった。また、APHAは20、加熱時の無機臭素発生量は350ppmで、300℃、15分での重量減少率が2重量%と熱安定性に劣った臭素化ポリスチレンが得られた。

【0031】

【発明の効果】本発明は、臭素化ポリスチレン粉粒体を製造する方法であって、従来の非溶媒や沸騰水に臭素化ポリスチレンの有機溶媒溶液を加える方法に比べて、簡素な工程で省資源、省エネルギーで残留有機溶媒の少ない臭素化ポリスチレン粉粒体を得ることができ、その奏する工業的効果は格別である。

(5)

特開2000-281800

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA18 AA73 AB04 AB22 AC33  
AE28 BA02 BA09 BB05 DA27  
4J002 BC111 EB026 EB046 HA05  
4J100 AB02P CA01 CA31 DA01  
HA23 HB01 HB05 HB30